

(19)日本国特許庁 (JP)      (12) 公開特許公報 (A)      (11)特許出願公開番号  
 特開2002-95976  
 (P2002-95976A)  
 (43)公開日 平成14年4月2日(2002.4.2)

(51)Int.Cl. <sup>1</sup> B 0 1 J 35/02 27/24	識別記号 F I B 0 1 J 35/02 27/24	テマコード*(参考) J 4 G 0 6 9 M
--	---------------------------------------	--------------------------------

審査請求 未請求 請求項の数7 O.L (全7頁)

(21)出願番号 (22)出願日 (31)優先権主張番号 (32)優先日 (33)優先権主張国	特願2001-184955(P2001-184955) 平成13年6月19日(2001.6.19) 特願2000-216515(P2000-216515) 平成12年7月17日(2000.7.17) 日本 (JP)	(71)出願人 000003609 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 (72)発明者 森川 健志 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内 (72)発明者 多賀 康訓 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内 (74)代理人 100075258 弁理士 吉田 研二 (外2名)
---	---	---

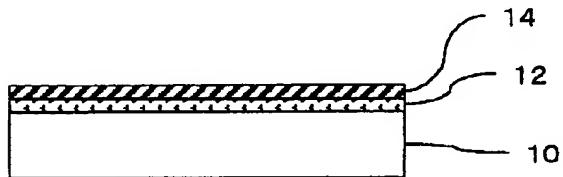
最終頁に続く

(54)【発明の名称】光触媒体

(57)【要約】

【課題】可視光動作光触媒体の触媒活性を強化する。

【解決手段】基材10上に、多孔体12を形成し、この多孔体に光触媒物質14を担持する。多孔体12に担持させることによって、光触媒物質14の触媒活性を強化することができる。



### 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $MO_aX_b$  ( $M$ は金属、 $O$ は酸素、 $X$ は任意の元素であり、 $a = 1.5 \sim 2.0$ 、 $b = 0.01 \sim 0.5$ である) からなる可視光において動作する光触媒物質を多孔体に担持してなる光触媒体。

【請求項2】 請求項1において、

前記 $M$ は $Ti$ ,  $Sn$ ,  $Zn$ の中の少なくとも1つであり、前記 $X$ は $N$ ,  $S$ ,  $P$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $Cl$ ,  $As$ ,  $Se$ ,  $Br$ ,  $Sb$ ,  $Te$ ,  $I$ の中の少なくとも1つである光触媒体。

【請求項3】 請求項1または2において、前記 $X$ が $M$ と化学的な結合を有することを特徴とする光触媒体。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1つに記載の光触媒体であって、

さらに、 $V$ ,  $Cr$ ,  $Mn$ ,  $Fe$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Cu$ ,  $Zn$ ,  $Ru$ ,  $Rh$ ,  $Pd$ ,  $Re$ ,  $Os$ ,  $Ir$ ,  $Pt$ ,  $Mo$ ,  $Nb$ の中の少なくとも1つを $Ti-O-X$ 結晶のチタンサイトの一部を原子で置換すること、または $Ti-O-X$ 結晶の格子間にドーピングすること、または $Ti-O-X$ の結晶粒界にドーピングすることのいずれかまたはこれらの組み合わせにより含有させた光触媒体。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1つに記載の光触媒体であって、

前記多孔体は、アルミナ、シリカ、ジルコニア、酸化チタン、活性炭またはこれらの混合体あるいは複合体で形成されている光触媒体。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1つに記載の光触媒体であって、

前記多孔体は、メソ細孔を有するものである光触媒体。

【請求項7】 請求項6に記載の光触媒体であって、前記多孔体がハニカム状の構成を有している光触媒体。

### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、可視光において動作する光触媒体、特にその触媒機能の改善に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】従来より、光触媒体として酸化チタンが知られており、各種領域での利用について研究が行われている。しかし、この酸化チタンを用いた光触媒は、410nmよりも短い波長の紫外光により触媒機能を発揮するが、これより波長の長い可視光領域では、触媒機能を発揮しない。一方、太陽光には、紫外光領域の光が5%程度しか存在しない。このため、酸化チタン系の光触媒では、太陽光の下において、十分な触媒機能を発揮することができなかった。そこで、光触媒機能を得るために、水銀ランプなどの紫外光源を別途用意し、ここからの紫外光を光触媒に照射して、光触媒機能を発揮させていた。

【0003】そこで、可視光を動作光として利用できる光触媒についての研究も行われており、そのような光触媒についての報告もある。

【0004】例えば、可視光を吸収する色素を酸化チタンに吸着される方法が提案されている。また、酸化チタンにCrやV等の金属元素をドーピングする方法が1970年代からいくつか報告されている。さらに、特開平9-262482号公報には、酸化チタンにCrやV等の金属元素をイオン注入法によりドーピングし、その後熱処理を施すという方法が開示されている。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、色素を吸着させた光触媒では、例えば色素の寿命に問題があり、定常に十分な触媒機能を発揮させることは困難であった。また、金属をドープする方法においては、ドープした金属元素が酸化物を形成したり、金属として凝集したりして、触媒機能の改善に寄与できなくなる可能性が高い。このため、製造における再現性が乏しく、さらにうまくドープできた場合においても長期間の使用に伴い機能が劣化しやすいという問題があった。一方、イオン注入法によれば、単なる金属ドープに比べ、安定して機能を発揮できる。しかし、このイオン注入法を利用すると製造コストが非常に高くなり、特殊な用途以外には、利用しにくく現実性に乏しいという問題があった。

【0006】本発明は、上記課題に鑑みされたものであり、可視光領域の光照射によって、安定して光触媒機能を発揮することができ、かつ容易、かつ安価に製造できる光触媒体を提供することを目的とする。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明に係る光触媒体は、 $MO_aX_b$  ( $M$ は金属、 $O$ は酸素、 $X$ は任意の元素であり、 $a = 1.5 \sim 2.0$ 、 $b = 0.01 \sim 0.5$ である) からなる可視光において動作する光触媒物質を多孔体に担持してなる。このように、光触媒物質が多孔体に担持されることによって、光触媒物質の可視光動作が強化される。

【0008】また、前記 $M$ は $Ti$ ,  $Sn$ ,  $Zn$ の中の少なくとも1つであり、前記 $X$ は $N$ ,  $S$ ,  $P$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $Cl$ ,  $As$ ,  $Se$ ,  $Br$ ,  $Sb$ ,  $Te$ ,  $I$ の中の少なくとも1つであることが好適である。これらの光触媒物質により、効果的な可視光動作が行われる。

【0009】さらに、 $V$ ,  $Cr$ ,  $Mn$ ,  $Fe$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Cu$ ,  $Zn$ ,  $Ru$ ,  $Rh$ ,  $Pd$ ,  $Re$ ,  $Os$ ,  $Ir$ ,  $Pt$ ,  $Mo$ ,  $Nb$ の中の少なくとも1つを $Ti-O-X$ 結晶のチタンサイトの一部を原子で置換すること、または $Ti-O-X$ 結晶の格子間にドーピングすること、または $Ti-O-X$ の結晶粒界にドーピングすることのいずれかまたはこれらの組み合わせにより含有された光触媒体であることが好適である。このような物質のコドープにより、光触媒の触媒活性を強化することがで

きる。

【0010】酸化物にこれらのアニオン種を含有させること、あるいはさらにカチオン種をドープすることにより、基準となる酸化物のバンドギャップ内に新たな準位を形成し、可視光を吸収する光触媒となる（理由は、酸化チタンの場合特願2000-19315及び特願200-19310を参照）。

【0011】また、前記多孔体は、アルミナ、シリカ、ジルコニア、酸化チタンなどの各種セラミックや珪藻土、ゼオライト、セピオライトならびに活性炭またはこれら複合体あるいは混合体で形成されていることが好適である。これら物質は、光触媒物質により分解されがたく、光触媒物質を担持するための多孔体を構成するのに好ましい。

【0012】また、前記多孔体は、メソ細孔を有するものであることが好適である。さらに、前記多孔体がハニカム状の構成を有していることが好適である。このような多孔体により、光触媒物質の触媒活性を高いものに維持することができる。

### 【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態（以下実施形態という）について、図面に基づいて説明する。

【0014】図1は、実施形態に係る光触媒体の構成を示す図であり、基材10上に多孔体12が形成され、その上に光触媒物質14が形成されている。ここで、図においては、多孔体12と、光触媒物質14を模式的に多層構造に示したが、実際には、多孔体12の細孔中にも光触媒物質14が担持されている。

【0015】ここで、光触媒物質14としては、 $MO_aX_b$  ( $M$ は金属、 $O$ は酸素、 $X$ は任意の元素であり、 $a=1.5 \sim 2.0$ 、 $b=0.01 \sim 0.5$ である) からなる可視光において動作する光触媒物質が採用される。

【0016】特に、 $M$ としては、チタン( $Ti$ )が好適であり、 $X$ として窒素( $N$ )、イオウ( $S$ )の一方または両方が好適である。すなわち、酸化チタン( $TiO_x$ )にアニオンである窒素( $N$ )、イオウ( $S$ )のいずれか一方、または両方を0を超えて13原子数%以下ドーピングしたものが好適である。

【0017】また、 $M$ として、 $Ti$ に代えて、スズ( $Sn$ )、亜鉛( $Zn$ )や、これらの混合物を採用することができ、 $X$ としては $N$ 、 $S$ 、 $P$ 、 $B$ 、 $C$ 、 $Cl$ 、 $As$ 、 $Se$ 、 $Br$ 、 $Sb$ 、 $Te$ 、 $I$ 等を採用できる。

【0018】さらに、このような光触媒物質14に対し、助触媒として、 $V$ 、 $Cr$ 、 $Mn$ 、 $Fe$ 、 $Co$ 、 $Ni$ 、 $Cu$ 、 $Zn$ 、 $Ru$ 、 $Rh$ 、 $Pd$ 、 $Re$ 、 $Os$ 、 $Ir$ 、 $Pt$ 、 $Mo$ 、 $Nb$ の中の少なくとも1つを $Ti-O-X$ 結晶のチタンサイトの一部を原子で置換すること、または $Ti-O-X$ 結晶の格子間にドーピングすること、または $Ti-O-X$ の結晶粒界にドーピングすることのいずれかまたはこれらの組み合わせにより含有させ

ることが好適である。このような助触媒のコドープによって、光触媒機能を向上することができる。

【0019】そして、多孔体12は、アルミナ、シリカ、ジルコニア、酸化チタンおよびこれらの混合体で形成される。特に、特開平09-178292号公報に示されているシリカで形成されたFSM (Folded Sheet Mesoporous) あるいはMCM (特表平5-503499を参照) が多孔体として好適である。このFSMやMCMは、薄膜がハニカム(蜂の巣)状に形成された規則的な細孔を有するものである。

【0020】また、基材10としては、各種のものが採用可能であるが、特に本実施形態の場合、多孔体12に光触媒物質14を担持する。従って、基材10に直接接觸するのは、多孔体12となり、光触媒物質14が基材に直接接觸するのをさけることができる。従って、基材10に各種の物質を利用することができます。

【0021】すなわち、光触媒物質14は、その触媒機能を発揮することにより、有機物などの分解を促進する。したがって、光触媒物質14をそれにより分解される基材10上に形成すると、基材10自体が分解されてしまう。ところが、本実施形態によれば、多孔体12により光触媒物質14の基材10への直接接觸を防ぐことができるため、基材10が触媒反応により分解されることを防止することができる。このため、基材10として、紙、布、プラスチックなどを採用することができる。また、用途に応じてガラス、金属など各種のものを利用することができる。さらに、粒状の多孔体12などを用い、基材10を利用しないことも好適である。また、基材10として、ゼオライト、シリカや酸化アルミナの多孔体、活性炭などを用い、光触媒物質14を多孔体の基材10に担持させることも好適である。

【0022】「光触媒物質」次に、本実施形態で利用する光触媒物質14の一例として、酸化チタン( $TiO_2$ )に窒素( $N$ )をドーピングした $Ti-O-N$ について説明する。 $Ti-O-N$ においては、 $N$ のドーピングにより、 $TiO_2$ 半導体の電子状態が変化し、酸化チタンのバンドギャップ内に新たな吸収帯が形成される。この結果、紫外線のみならず、可視光の吸収も可能になり、可視光下で光触媒作用を呈する。

【0023】 $Ti-O-N$ の $N 1s$ 殻のXPS (X-ray photoemission spectroscopy) プロファイルを図2に示す。このように、結合エネルギー(Binding Energy) 396~397 eV程度にピークが存在し、チタンと窒素( $Ti-N$ )の結合が存在することがわかる。ここで、酸化チタンは、アナターゼ、ルチルの結晶構造、あるいはアモルファス構造のものでもよく、ここに窒素をドーピングする。そして、この窒素をドーピングした際に、ドーピングした窒素とチタン原子の化学的結合が生まれ、このような化学的結合が存在するときに、可視光下における光触媒活性が高い。

【0024】従って、本実施形態では、このようなチタンと窒素の化学的結合を有する光触媒物質14を利用する。

【0025】なお、上述のように、窒素(N)の代わりにイオウ(S)等をドーピングした場合にも可視光動作の光触媒を得ることができる。

【0026】また、光触媒物質14は、各種の製造方法で作成することができるが、RFスパッタリング法により作成する方が好適である。この場合、窒酸化チタン、酸化チタン、窒化チタン、金属チタンの少なくとも1つターゲット材料として、これを窒素ガスを含む雰囲気中においてスパッタすることで、多孔体上にTi-O-Nを担持させる。また、スパッタに限らず、蒸着、イオンプレーティング等各種の方法により、Ti-O-N等を製造することができる。また、窒化チタンの酸化や、酸化チタンの窒素プラズマ処理によっても作製できる。これについては、特願2000-19315において提案している。

【0027】図3に、窒素原子を約7%含有するTi-O-N光触媒膜および従来の酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)についての光触媒活性の照射光の波長依存性を示す。図から明らかなように、従来の酸化チタンでは波長400nm以上の可視光領域における光触媒活性が全くないが、本実施形態におけるTi-O-Nでは波長470nm程度の可視光領域の光でも触媒活性を発揮する。

【0028】ここで、触媒活性については、塗布したメチレンブルーの分解量を光吸収特性の変化(ΔABS)として検出して評価した。

【0029】また、光照射には、光源に波長λ≥350nmの成分を有する白色蛍光管(東芝ライテック社製:実験照度1760ルクス)を用い、短波長側を徐々にカットしていく実験を行った。なお、短波長側の光のカットには、市販の短波長カットフィルタ(富士フィルム社製)を利用した。

【0030】なお、この例のTi-O-Nにおける材料組成比は、Ti<sub>33</sub>O<sub>60</sub>N<sub>7</sub>と、原子数比がTi/(O+N)<0.5であった。一方、Ti<sub>35</sub>O<sub>53</sub>N<sub>12</sub>のようなTi/(O+N)>0.5の、酸素欠陥を有する組成比領域のTi-O-Nにおいては、λ≥500nmの波長域でも光触媒動作することが確認されている。

【0031】また、この測定法において、メチレンブルーは酸化ではなく、還元によっても脱色される可能性がある。しかし、今回のTi-O-Nによるメチレンブルー脱色反応は、還元ではなく酸化により分解脱色であることを実験後に確認している。

【0032】次に、原子数比がTi/(O+N)<0.5であるTi<sub>33</sub>O<sub>60</sub>N<sub>7</sub>について、これを多孔体に担持させた場合の効果および熱処理の効果について説明する。

【0033】図4に、酸化ケイ素(シリカ)により構成

されたメソ多孔体であるFSM(Folded Sheet Mesoporous)の構成を示す。このように、FSMは例えば層状シリケートに界面活性剤を作用させて合成したもので、全体としてハニカム状であり、2~12nmの一定の周期で湾曲したシートが凸部で上下結合した構造を有している。そして、シートの隙間には、直径1~10nm程度の六角形のシリンダー状細孔が一定周期で配列されている。

【0034】また、他の多孔体としては、界面活性剤のミセル構造を錠型として合成したメソポーラスモレキュラーシープ(MCM)がある。このMCMは、やはり直径1~10nmのシリンダー状細孔が規則的に配列した構造をして、蜂の巣状の断面を呈する。

【0035】これら酸化物の多孔体の組成は、純粋なシリカでもよいが、シリカにアルミニウム(A1)、チタニウム(Ti)、マグネシウム(Mg)、ジルコニウム(Zr)、ガリウム(Ga)、ベリリウム(Be)、イットリウム(Y)、ランタン(La)、スズ(Sn)、鉛(Pb)、バナジウム(V)、ホウ素(B)等が混ざったものでもよい。

【0036】そして、本例は、ガラス基板上に厚さ300nmのFSMを形成し、その後、Ti-O-Nをスパッタで堆積させた。なお、FSMの細孔径は、約3nmであった。

【0037】図5は、ガラス基板上に形成したFSM上にTi-O-Nを堆積した光触媒体の触媒性能を示している。図中、特性21はFSM表面にTi-O-Nを堆積したもので熱処理なしのもの、特性22はFSM表面にTi-O-Nを堆積したもので窒素雰囲気中で550℃の熱処理を行ったもの、特性23はガラス基板上に直接Ti-O-Nを堆積したもので熱処理なしのもの、特性24はガラス基板上に直接Ti-O-Nを堆積したもので550℃の熱処理を行ったものである。なお、光触媒膜は、酸化チタンターゲットを窒素とアルゴンガスの混合プラズマ中(2.4Pa)でスパッタリングを行うことによって得た。

【0038】これより、熱処理を施さない特性21の場合でも、ガラス基板上に直接Ti-O-Nを堆積した特性23(熱処理なし)、特性24(熱処理あり)に比べ、2倍以上の優れた可視光触媒特性を示している。さらに、Ti-O-NをFSM上に形成し、熱処理を施した特性24では、ガラス基板上にTi-O-Nを直接堆積したものに比べ、1.5倍以上の反応速度を示す。

【0039】これより、Ti-O-NをFSMに担持させることによって、光触媒機能が大幅に増強されることがわかった。これは、FSMがその表面に微細な凹凸形状を有することに起因する。

【0040】同様の効果は、光触媒物質として、Ti-O-N-Fe、Ti-O-N-V、Ti-O-N-Cu、Ti-O-N-Coなどの材料でも観察された。

【0041】図6に、FSMの細孔をガラス基板面に対して垂直に配向させ、FSMの内部及び表面にスパッタリングによりTi-O-Nを堆積した光触媒体の光触媒特性を示す。この垂直配向のFSMは、キューピック(Cubic)構造を有している。図において、特性31はFSM内部と表面にTi-O-Nを充填(熱処理なし)、特性33はガラス基板上にTi-O-Nを充填(熱処理なし)、特性34はガラス基板上にTi-O-Nを充填(熱処理あり、550°C)である。

【0042】スパッタリングはスパッタガス圧力0.5Pa、40%N<sub>2</sub>-60%A<sub>r</sub>ガスの雰囲気で実施した。また、光触媒特性を測定するための照射光には、10W白色蛍光管の表面に紫外線カットフィルタ(富士写真フィルム製:SC42)を巻いた照射光の波長λ≥400nmの可視光源を用いた。なお、この可視光源からの放射光について、紫外線強度計(TOPCON製、UVR-2、検出器UD36)を用いて計測した結果、その紫外線強度は、0.0μW/cm<sup>2</sup>であった。また、光触媒特性は、上述の場合と同様に、メチレンブルーの分解による吸光度変化(ΔABS)である。

【0043】ガラス基板上に成膜したTi-O-N膜は、アモルファス構造であり、かつ表面が平坦で比表面積が小さい。このため、光触媒活性は、図において特性33に示すように、可視光下で検出限界以下であった。

【0044】しかし、この膜に対し、窒素雰囲気で、550°C、90分間の熱処理を施すと、アナーゼナルチルの結晶層が生じる。その結果、図において特性34に示すように可視光下での光触媒特性が向上する。

【0045】これに対し、垂直配向FSMの内部と表面にTi-O-Nを充填した場合においては、特性31に示すように、熱処理を施さなくても可視光下での大きな光触媒活性が生じる。

【0046】このように、Ti-O-N光触媒を垂直配向させたFSM表面上及び内部に担持させた本実施形態の光触媒体により、作成後の熱処理を施さなくても、紫外線照射下ではもちろんあるが、可視光下でも高い光触媒活性を発現できる。なお、この光触媒体を後で熱処理しTi-O-Nの結晶性を高めれば、光触媒特性はさらに向上する。

【0047】ここで、FSMあるいはMCMは、薄膜上に形成できるため、曲面、凹凸面等任意の形状の表面に容易に形成できる。さらには、溶液を20~70°C程度の低温で加熱することにより膜形成が可能なため、繊維や紙の基材上に容易に形成できる。そして、本実施形態では、FSM上にTi-O-Nなどの光触媒物質を担持

する。このため、Ti-O-Nが繊維や紙と直接接触することがなく、繊維や紙により基材が分解されることを防止できる。

【0048】紙の上に100°C以下の温度でMCMを形成し、その後Ti-O-Nを形成したところ、可視光のみの照射で高い光触媒活性が得られた。また、紙の分解はほとんど見られなかった。この条件下では、MCMの細孔形成が不十分であるが、このような条件下においても、MCMがTi-O-Nの担持材としての効果が十分に得られることがわかった。

【0049】この他に、多孔体によって可視光下における光触媒活性向上の効果を引き出すためには、基材として、ゼオライト、セピオライト、珪藻土や酸化アルミニウム、シリカ、ジルコニアの多孔体、活性炭を用い、この表面上にTi-O-Nなどを堆積してもよい。このような構成にあっても、多孔体上に可視光動作光触媒が形成されることになり、効果的な触媒活性を得ることができる。

【0050】また、Ti-O-(N,S)を多孔体上に堆積(担持)させる方法については、真空蒸着、CVD、物理混合法、含浸法、固定化法、微細粉末を溶液に分散させたものを塗布するなどの方法が利用できる。

【0051】また、これらの例の他、酸化スズ、酸化亜鉛に窒素を含有させたものでも同様に、可視光照射において光触媒作用を呈し、かつ、本発明の多孔体との組み合わせにおいて、その効果が飛躍的に向上する。

#### 【0052】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る光触媒体は、光触媒物質を多孔体に担持してなる。このため、光触媒物質の可視光動作が強化される。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係る光触媒体の構成を示す図である。

【図2】 Ti-O-N光触媒のN1s殻XPSプロファイルを示す図である。

【図3】 Ti-O-N光触媒特性の波長依存性を示す図である。

【図4】 FSMの構造を示す図である。

【図5】 Ti-O-Nを基板上に形成したFSM上に形成した光触媒体の特性を示す図である。

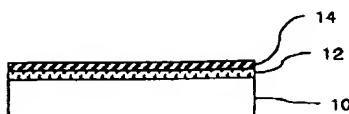
【図6】 基板上のFSM上にTi-O-Nを形成した光触媒体の特性を示す図である。

#### 【符号の説明】

10 基材、12 多孔体、14 光触媒物質。

# BEST AVAILABLE COPY

【図1】

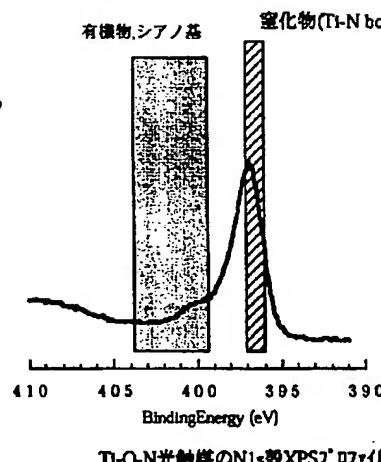


【図4】

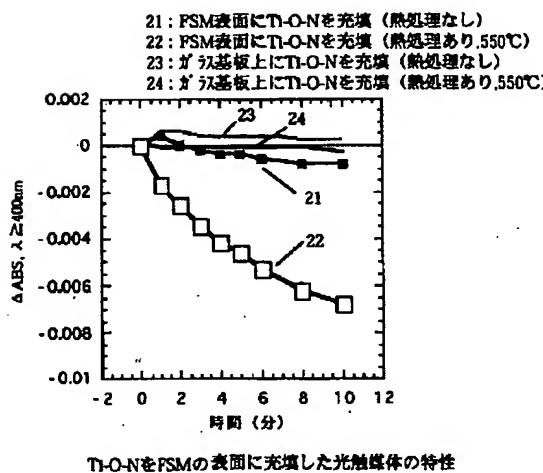


FSMの構造の例

【図2】

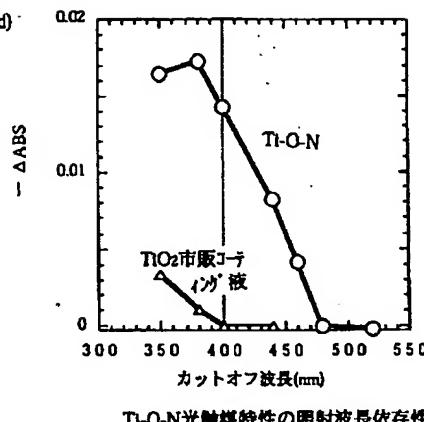


【図5】



Ti-O-NをFSMの表面に充填した光触媒の特性

【図3】



Ti-O-N光触媒特性の照射波長依存性

【図6】

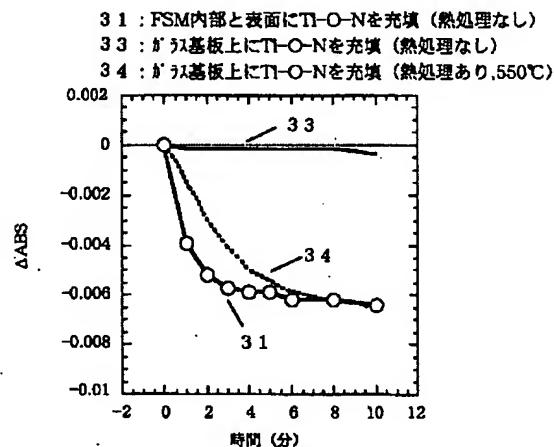


図6 Ti-O-Nを基板面に垂直に配向したFSM  
の内部及び表面に充填した光触媒の特性  
(λ ≥ 400nm照射時, 0.5Pa中成膜)

フロントページの続き

- (72) 発明者 中村 忠司  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72) 発明者 福嶋 喜章  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

F ターム(参考) 4G069 AA03 BA01A BA02A BA04A  
BA05A BA08A BA48A BC22A  
BC26A BC27A BC31A BC35A  
BC50A BC50B BC54A BC55A  
BC58A BC59A BC62A BC64A  
BC66A BC67A BC68A BC70A  
BC71A BC72A BC73A BC74A  
BC75A BD02A BD02B BD03A  
BD04A BD06A BD06B BD07A  
BD08A BD09A BD10A BD12A  
BD13A BD14A DA05 FB02